

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-23777

(P2001-23777A)

(43) 公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 4 0	C 0 9 K 11/06	6 4 0
	6 5 5		6 5 5
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B
			D
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-194617

(22) 出願日 平成11年7月8日 (1999.7.8)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 富永 剛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 北澤 大輔

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 高野 明子

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 BA06 CA01

CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く、高輝度で色純度に優れた発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子において、該素子がフェナンスロアゾール骨格を有する化合物を含むことを特徴とする発光素子。

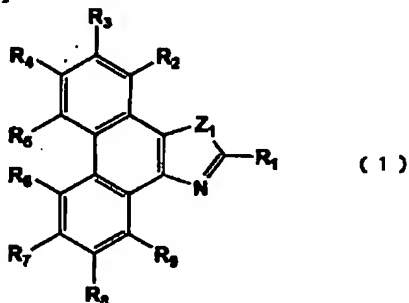
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子において、該素子がフェナンスロアゾール骨格を有する化合物を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項2】フェナンスロアゾール骨格を有する化合物が下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

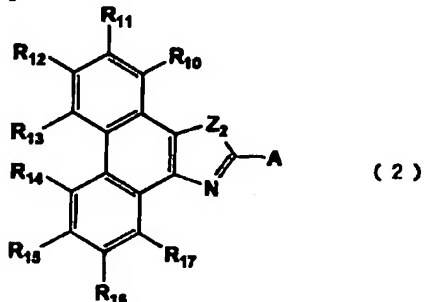
【化1】



(ここでR₁~R₉はそれぞれ同じでも異なってもよく、結合、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。Z₁は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素、置換もしくは無置換の飽和炭化水素のいずれかより選ばれる。置換基はR₁~R₉と同様である。)

【請求項3】フェナンスロアゾール骨格を有する化合物が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【化2】



(ここでR₁₀~R₁₇はそれぞれ同じでも異なってもよく、結合、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アル

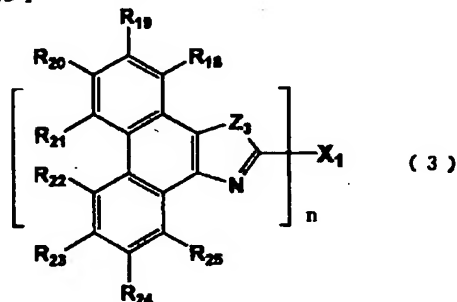
2

コキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。Z₂は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素、置換もしくは無置換の飽和炭化水素のいずれかより選ばれる。Aは共役結合、置換もしくは無置換の芳香環、置換もしくは無置換の複素環あるいはこれらを混合した基のいずれかより選ばれる。置換基はR₁₀~R₁₇と同様である。)

【請求項4】フェナンスロアゾール骨格を複数個有する化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項5】フェナンスロアゾール骨格を有する化合物が下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項4記載の発光素子。

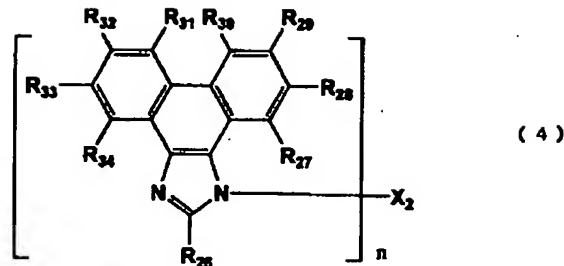
【化3】



(ここでR₁₈~R₂₅はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。Z₃は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素、置換もしくは無置換の飽和炭化水素のいずれかより選ばれる。置換基はR₁₈~R₂₅と同様である。nは2以上の整数であり、X₁は複数のフェナンスロアゾール骨格を共役的または非共役的に互いに結合させる結合単位である。)

【請求項6】フェナンスロアゾール骨格を有する化合物が下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求項4記載の発光素子。

【化4】



(ここでR₂₆~R₃₄はそれぞれ同じでも異なっているもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。nは2以上の整数であり、X₂は複数のフェナンスロアゾール骨格を共役的または非共役的に互いに結合させる結合単位である。)

【請求項7】一般式(3)のX₁で示した結合単位、一般式(4)のX₂で示した結合単位およびR₂₆が少なくとも共役結合、置換もしくは無置換の芳香環、置換もしくは無置換の複素環あるいはこれらを混合した基のいずれかより選ばれることを特徴とする請求項5または6記載の発光素子。

【請求項8】前記化合物が発光材料であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項9】前記化合物が正孔輸送材料であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項10】前記化合物が電子輸送材料であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項11】発光素子がマトリクスおよび/またはセグメント方式によって表示するディスプレイを構成することを特徴とする請求項1~10のいずれか記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

*【0003】この研究は、コダック社のC. W. Tan gらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来(Appl. Phys. Lett. 51(12) 21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてM g: A gを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】発光層はホスト材料のみや、ホスト材料にゲスト材料をドーピングして構成される。三原色の発光材料の中では緑色発光材料の研究が最も進んでおり、現在は赤色発光材料と青色発光材料において、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。特に青色発光において、耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものが望まれている。

【0005】ホスト材料としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンゾキノリノールの金属錯体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、チオフェン誘導体などがあげられる。

【0006】青色発光用のホスト材料としては、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせた金属錯体、ビスチリルベンゼン誘導体、スターバースト型ベンズアゾール誘導体(特開平10-92578号公報)などがあげられ、比較的良好な特性を示すが、特に色純度、熱的・化学的安定性が十分ではない。

【0007】一方、ゲスト材料としてのドーバント材料には、レーザー染料として有用であることが知られている、7-ジメチルアミノ-4-メチルマリンを始めとする蛍光性クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染料、シアニン染料、オキソベンズアンスラセン染料、キサンテン染料、ローダミン染料、フルオレセイン染料、ビリリウム染料、カルボスチリル染料、ベリレン染料、アクリジン染料、ビス(スチリル)ベンゼン染料、ピレン染料、オキサジン染料、フェニレンオキサイド染料、

ペリレン、テトラセン、ペンタセン、キナクリドン化合物、キナゾリン化合物、ピロロピリジン化合物、フロピリジン化合物、1, 2, 5-チアジアゾロピレン誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール化合物、スクアリリウム化合物、ビオラントロン化合物、フェナジン誘導体、アクリドン化合物、ジアザフラビン誘導体などが知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術に用いられる発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）には、発光効率が低く消費電力が高いものや、化合物の耐久性が低く素子寿命の短いものが多かった。また、フルカラーディスプレイとして赤色、緑色、青色の三原色発光が求められているが、赤色、青色発光においては、発光波長を満足させるものは少なく、発光ピークの幅も広く色純度が良いものは少ない。中でも青色発光において、耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものが必要とされている。

【0009】本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、発光効率高く、高輝度で色純度に優れた発光素子を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子において、該素子がフェナンスロアゾール骨格を有する化合物を含むことを特徴とする発光素子である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100~300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこ

れを使用できる。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0012】陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられるが、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやマグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0013】発光を司る物質とは、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、そして、4) 以上の組み合わせ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)~3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

【0014】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合するか正孔輸送性物質と高分子結着剤の混合物により形成され、正孔輸送性物質としてはTPD、m-MTDATA、α-NPDなどのトリフェニルアミン類、ビス（N-アシルカルバゾール）またはビス（N-アルキルカルバゾール）類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポリフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。また、本発明におけるフェナンスロアゾール骨格を有する化合物も修飾する置換基により、正孔輸送能を付与することができるので、前記化合物を正孔輸送材料としても好ましく用いる

ことができる。

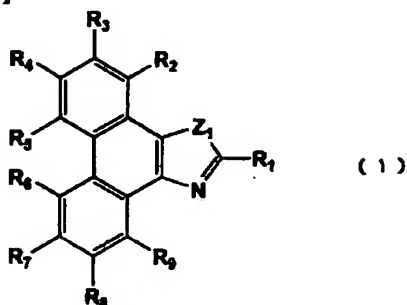
【0015】本発明における発光材料はホスト材料のみでも、ホスト材料とドーバント材料の組み合わせでも、いずれであってもよい。また、ドーバント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーバント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。

【0016】本発明においては、発光材料はフェナンスロアゾール骨格を有する化合物を含有することを特徴としている。フェナンスロアゾール骨格を有する化合物の

中でも下記一般式(1)化合物が好ましい。

【0017】

【化5】



【0018】(ここでR₁~R₉はそれぞれ同じでも異なっているように、結合、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。Z₁は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素、置換もしくは無置換の飽和炭化水素のいずれかより選ばれる。置換基はR₁~R₉と同様である。)

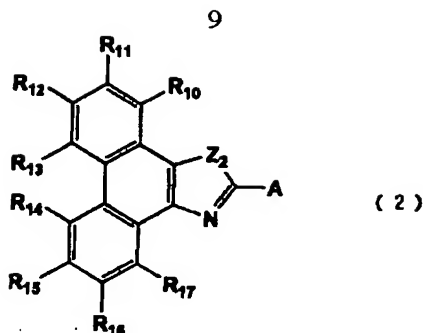
これらの置換基のうち、結合とはその位置で複数個のフェナンスロアゾール骨格と連結されていることを意味する。この場合、複数個のフェナンスロアゾールは直接連結されていても構わないし、ある結合単位を介して連結されていても構わない。アルキル基とは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルキル基とは例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルケニル基とは例えばビニル

基、アリール基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルケニル基とは例えばシクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルコキシ基とは例えばメトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキルチオ基とはアルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリールエーテル基とは例えばフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アリールチオエーテル基とはアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、複素環基とは例えばフリル基、チエニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキンとは例えばトリフルオロメチル基などの、前述のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の一部あるいは全部が、前述のハロゲンで置換されたものを示し、残りの部分は無置換でも置換されていてもかまわない。アルデヒド基、カルボニル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。シリル基とは例えばトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。シロキサニル基とは例えばトリメチルシロキサニル基などのエーテル結合を介したケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。隣接置換基との間に形成される環構造は無置換でも置換されていてもかまわない。

【0019】本発明における一般式(1)のフェナンスロアゾール骨格を有する化合物の中では、適当なピーク波長の青色蛍光が得られ、発光ホスト材料として用いる場合はキャリア輸送能が向上することから下記一般式(2)で示される化合物が好適に用いられる。

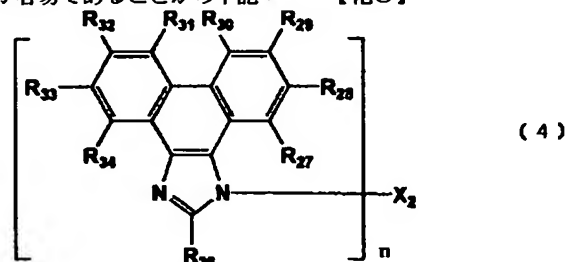
【0020】

【化6】



【0021】(ここでR₁₀~R₁₇はそれぞれ同じでも異なっているとしてもよく、結合、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。Z₂は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素、置換もしくは無置換の飽和炭化水素のいずれかより選ばれる。Aは共役結合、置換もしくは無置換の芳香環、置換もしくは無置換の複素環あるいはこれらを混合した基のいずれかから選ばれる。置換基はR₁₀~R₁₇と同様である。) 20
これらの置換基の説明については、上述したものと同様である。

【0022】また、フェナンスロアゾール骨格を有する化合物の中では、熱的安定性が得られることからフェナンスロアゾール骨格を複数個有する化合物が好ましく、 30
分子を分岐状に修飾することが容易であることから下記*

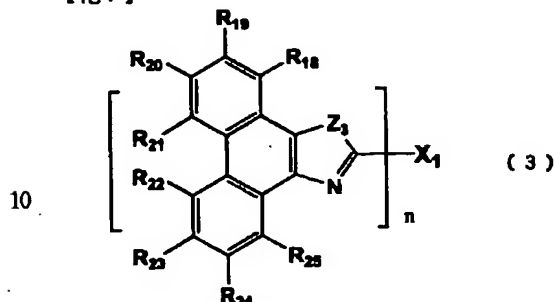


【0026】(ここでR₂₆~R₃₄はそれぞれ同じでも異なっているとしてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。nは2以上の整数であり、X₂は複 40
数のフェナンスロアゾール骨格を共役的または非共役的※50

*一般式(3)または一般式(4)で表される化合物がより好ましい。

【0023】

【化7】



【0024】(ここでR₁₈~R₂₅はそれぞれ同じでも異なっているとしてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。Z₃は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素、置換もしくは無置換の飽和炭化水素のいずれかより選ばれる。置換基はR₁₈~R₂₅と同様である。 20
nは2以上の整数であり、X₁は複数のフェナンスロアゾール骨格を共役的または非共役的に互いに結合させる結合単位である。)

【0025】

【化8】

40※に互いに結合させる結合単位である。)

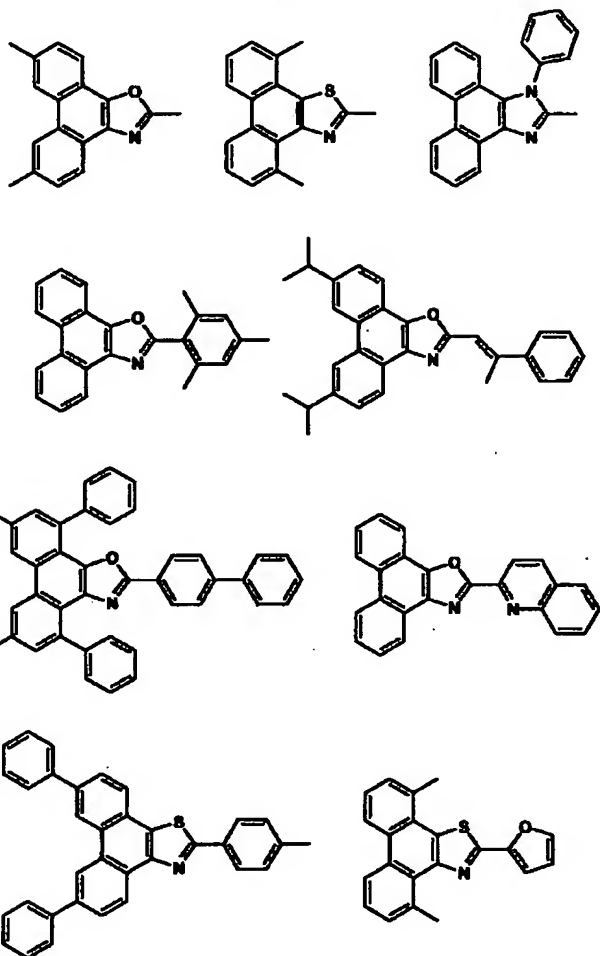
これらの置換基のうち、R₁₈~R₂₅およびR₂₆~R₃₄に関しては上述したものと同様である。結合単位であるX₁、X₂は結合部位を示すが、具体的には単結合、二重結合、アルキル、シクロアルキル、アリール、複素環、エーテルあるいはチオエーテルが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは無置換でも置換されていてもかまわないし、さらにこれらを単独あるいは組み合わせ用いてもかまわない。

【0027】さらに、本発明における化合物を特にホスト材料として用いて、高輝度発光を得るには、キャリア

11

輸送能が高い化合物を用いるのが好ましい。そこで、前記フェナンスロアゾール骨格を複数個有する化合物としては、結合単位中あるいは2位の位置に共役結合、置換もしくは無置換の芳香環、置換もしくは無置換の複素環あるいはこれらを混合した基のいずれかから選ばれているものがより好ましい。

*



【0030】

※ ※【化10】

12

*【0028】上記のフェナンスロアゾール骨格を有する化合物として、具体的には下記のような構造があげられる。

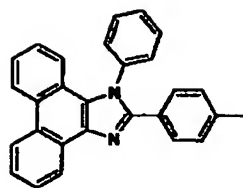
【0029】

【化9】

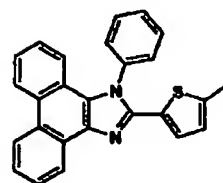
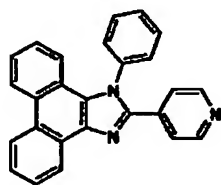
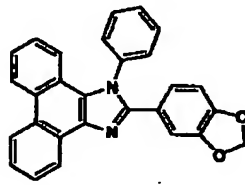
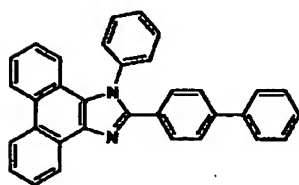
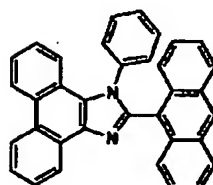
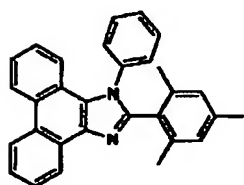
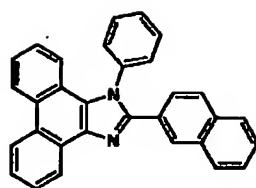
(8)

特開2001-23777

13



14



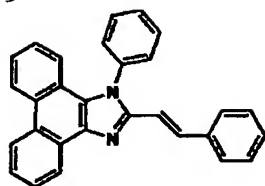
【0031】

* * 【化11】

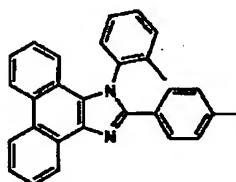
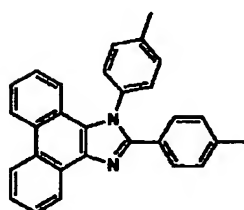
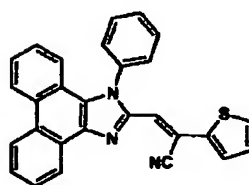
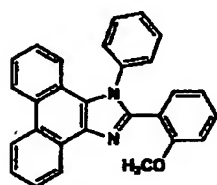
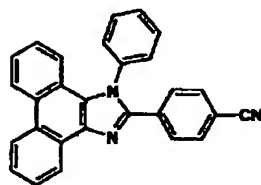
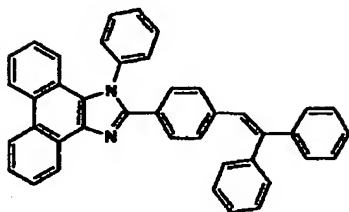
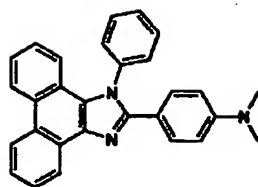
(9)

特開2001-23777

15



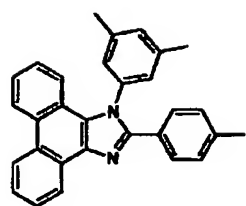
16



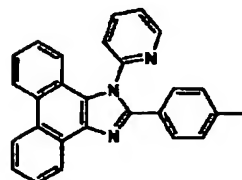
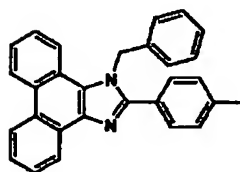
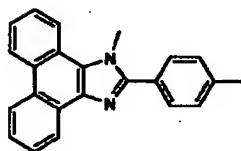
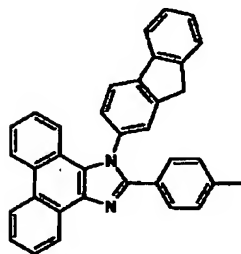
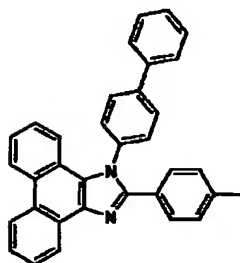
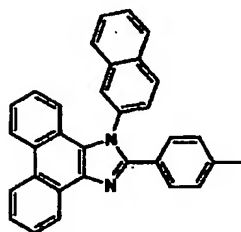
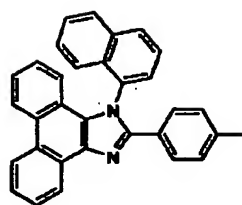
【0032】

* * 【化12】

17

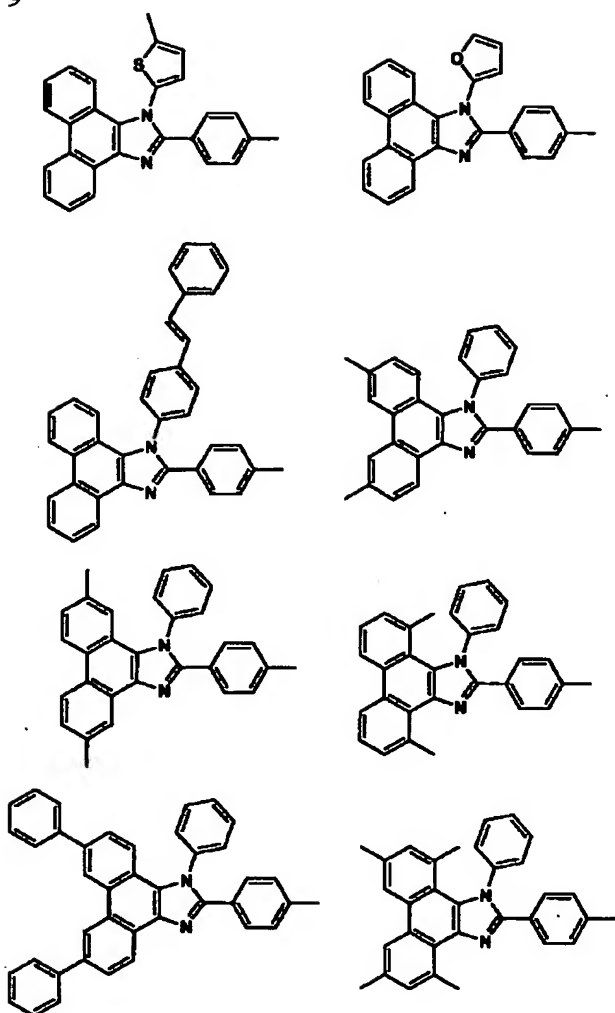


18



【0033】

* * 【化13】

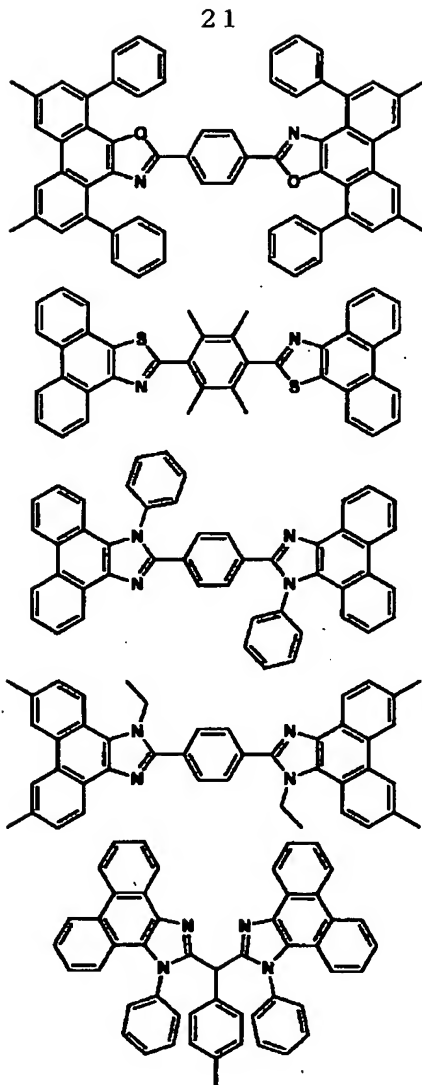


【0034】

【化14】

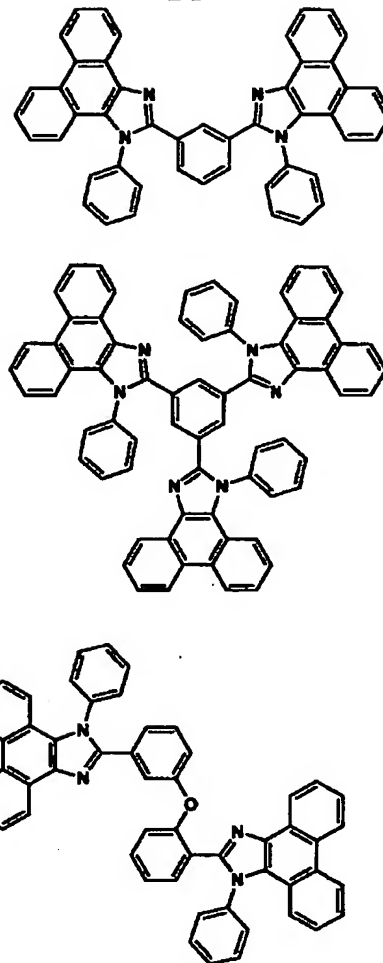
(12)

特開2001-23777



【0035】
【化15】

22



【0036】
30 【化16】

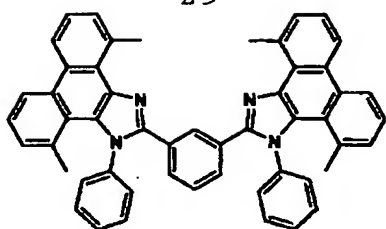
(13)

特開2001-23777

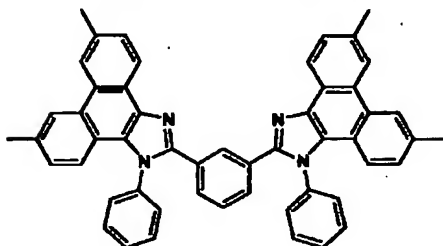
24

【0037】
【化17】

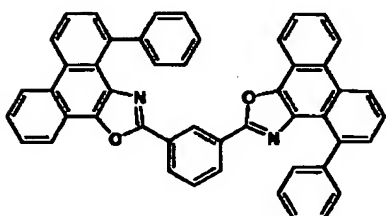
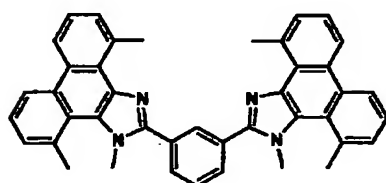
23



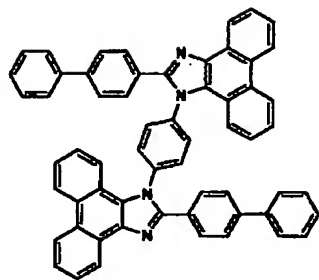
10



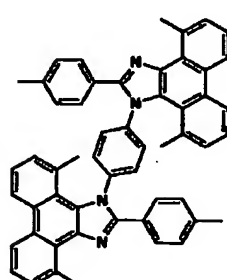
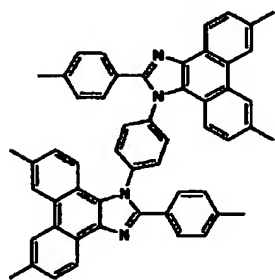
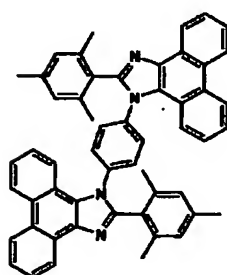
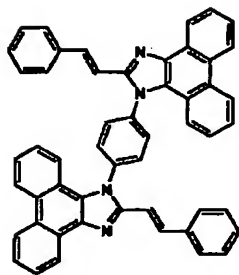
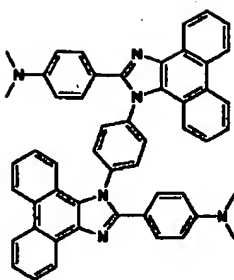
20



25

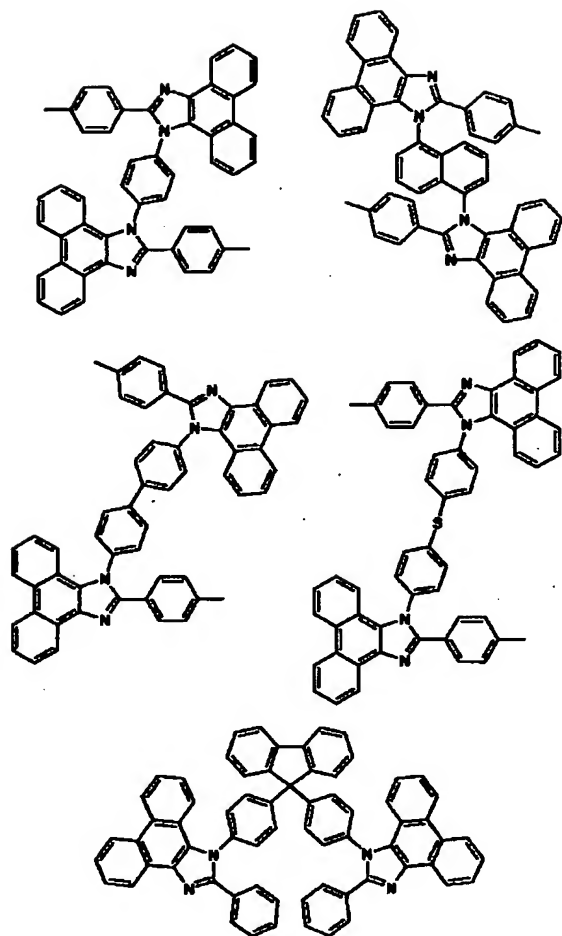


26



【0038】

* * 【化18】



【0039】フェナンスロアゾール骨格を有する化合物はドーバント材料として用いてもホスト材料として用いてもかまわない。

【0040】発光材料のホスト材料はフェナンスロアゾール骨格を有する化合物一種のみに限る必要はなく、複数の前記化合物を混合して用いたり、既知のホスト材料の一種以上を前記化合物と混合して用いてもよい。既知のホスト材料としては特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたフェナンスレン、ピレン、ペリレン、クリセンなどの縮合環誘導体、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンズアゾール誘導体およびその金属錯体、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせた金属錯体、オキサジアゾール誘導体およびその金属錯体、チアジアゾール誘導体、スチルベン誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、クマリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ピロロピロール誘導体、ペリノン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフル*

*オレン誘導体そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。

【0041】発光材料に添加するドーバント材料は、特に限定されるものではないが、フェナンスロアゾール骨格を有する化合物以外の具体的なものとしては、従来から知られている、アントラセン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、ペリレン、ナフトピレン、ジベンゾピレンなどの縮合環誘導体、アゾール誘導体およびその金属錯体、トリアゾール誘導体およびその金属錯体、ベンズアゾール誘導体及びその金属錯体、ベンズトリアゾール誘導体およびその金属錯体、オキサジアゾール誘導体およびその金属錯体、チアジアゾール誘導体およびその金属錯体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、ジアザインダセン誘導体、フラン誘導体、ベンゾフラン誘導体、フェニルイソベンゾフラン、ジメチルイソベンゾフラン、ジ（2-メチルフェニル）イソベンゾフラン、ジ（2-トリフルオロメチルフェニル）イソベンゾフラン、フェニルイソベンゾフランなどのイソベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、7-ジアルキルア

ミノクマリン誘導体、7-ヒペリジノクマリン誘導体、7-ヒドロキシクマリン誘導体、7-メトキシクマリン誘導体、7-アセトキシクマリン誘導体、3-ベンズチアゾリルクマリン誘導体、3-ベンズイミダゾリルクマリン誘導体、3-ベンズオキサゾリルクマリン誘導体などのクマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、ポリメチン誘導体、シアニン誘導体、オキソベンズアンスラセン誘導体、キサンテン誘導体、ローダミン誘導体、フルオレセイン誘導体、ヒリウム誘導体、カルボスチリル誘導体、アクリジン誘導体、ビス(スチリル)ベンゼン誘導体、オキサジン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、キナクリドン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、フロピリジン誘導体、1, 2, 5-チアジアゾロピレン誘導体、ベリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、スクアリウム誘導体、ビオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、ジアザフラビン誘導体などがそのまま使用できるが、特にイソベンゾフラン誘導体が好適に用いられる。

【0042】本発明における電子輸送性材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ベリレン誘導体、ベリノン誘導体、ナフトレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロン誘導体などがあるが特に限定されるものではない。本発明におけるフェナンスロアゾール骨格を有する化合物も置換基の種類によっては電子輸送能を付与することができることから、前記化合物を電子輸送材料としても好ましく用いることができる。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0043】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルローズ、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエス

ル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0044】本発明における発光を司る物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは発光を司る物質の抵抗値にもよるので限定できないが、10~1000nmの間から選ばれる。

【0045】本発明における電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の輝度を得られるようにするべきである。

【0046】本発明の発光素子はマトリクスまたはセグメント方式、あるいはその両者を組み合わせることによって表示するディスプレイを構成することが好ましい。本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常、一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。尚、本発明における発光素子は、赤、緑、青色発光が可能であるので、前記表示方法を用いれば、マルチカラーまたはフルカラー表示もできる。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単という利点があるが、動作特性を考慮するとアクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途により使い分けが必要である。

【0047】また、本発明におけるセグメントタイプとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることを意味する。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0048】本発明の発光素子はバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示

31

板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本発明における発光素子を用いたバックライトは薄型、軽量が特徴になる。

【0049】

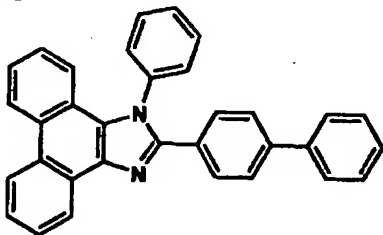
【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、CIE色度座標について、x、yの各々0.2以下の数値は、高色純度の青色であることを示している。

【0050】実施例1

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子社製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40mmに切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、セミコクリン56で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-5} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として4,4'-ビス(N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(TPD)を50nm蒸着した。次に発光材料として、下記に示されるEM1を15nmの厚さに積層した。次に電子輸送材料として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを35nmの厚さに積層し、引き続き金属リチウムを微量ドーピングした(膜厚換算0.5nm)。最後に、銀を150nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は表面粗さ計での測定値で補正した水晶共振式膜厚モニター表示値である。

【0051】

【化19】



EM1

40

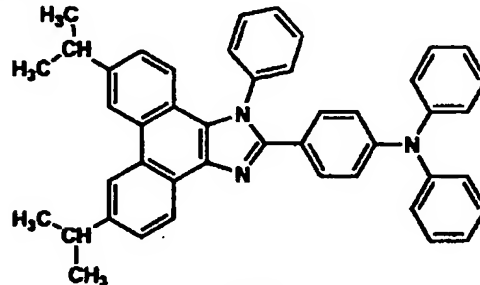
32

【0052】実施例2

発光材料として下記に示されるEM2を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0053】

【化20】



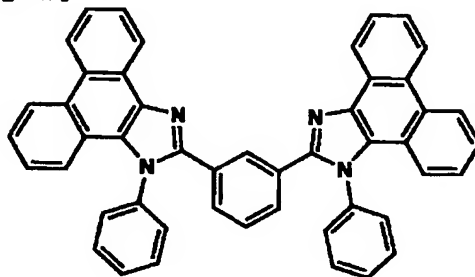
EM2

【0054】実施例3

発光材料として下記に示されるEM3を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0055】

【化21】



EM3

【0056】実施例4

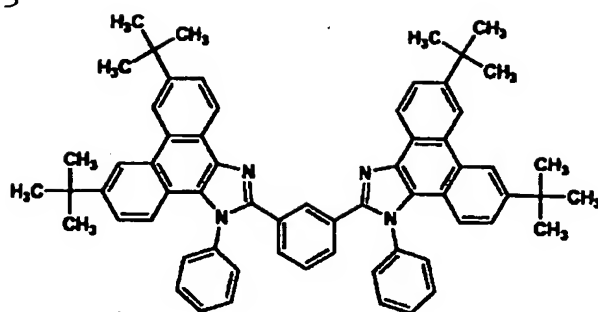
発光材料として下記に示されるEM4を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0057】

【化22】

33

34



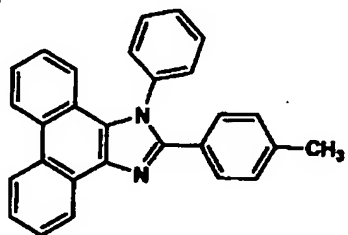
EM4

【0058】実施例5

発光層部分をホスト材料として下記に示されるEM5を、ドーパント材料として1, 3-ジ(2-メチルフェニル)イソベンゾフランを用いて、ドーパントが0.5 wt%になるように15 nmの厚さに共蒸着した以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0059】

【化23】



EM5

【0060】実施例6

発光層部分をホスト材料としてEM1を、ドーパント材料として1, 3-ジメチルイソベンゾフランを用いて、ドーパントが1 wt%になるように15 nmの厚さに共蒸着した以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0061】実施例7

正孔輸送材料としてEM2を発光材料としてEM3を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0062】実施例8

発光材料としてEM5を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

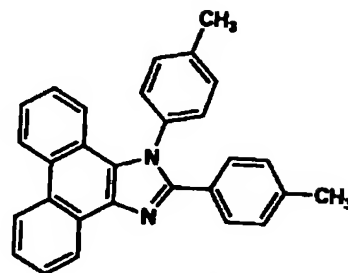
【0063】実施例9

発光材料として下記に示されるEM6を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0064】

【化24】

*



EM6

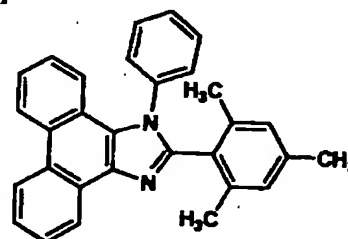
20

【0065】実施例10

発光材料として下記に示されるEM7を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0066】

【化25】



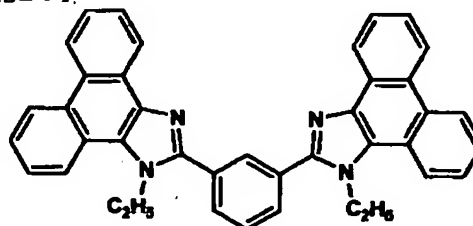
EM7

【0067】実施例11

発光材料として下記に示されるEM8を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0068】

【化26】



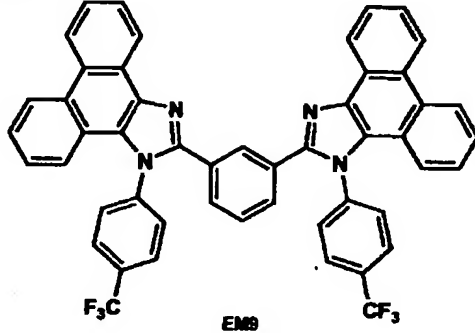
EM8

*

発光材料として下記に示されるEM9を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0070】

【化27】

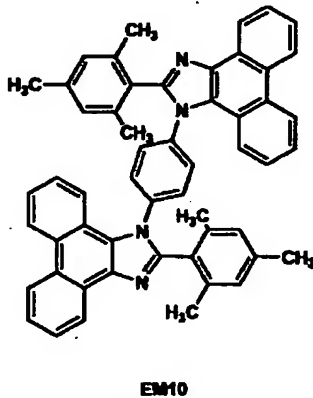


【0071】実施例13

発光材料として下記に示されるEM10を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。

【0072】

【化28】



【0073】これらの結果を表1、表2に示した。良好な青色発光が得られた。

【0074】

【表1】

表1

	ピーク波長(nm)	色度座標	
		x	y
実施例1	445	0.15	0.11
実施例2	442	0.17	0.15
実施例3	465	0.16	0.15
実施例4	441	0.16	0.13
実施例5	467	0.16	0.18
実施例6	453	0.16	0.14
実施例7	458	0.16	0.17
実施例8	430	0.15	0.09
実施例9	426	0.15	0.07
実施例10	430	0.19	0.19
実施例11	427	0.16	0.08
実施例12	425	0.17	0.15
実施例13	431	0.17	0.12

【0075】

【表2】

表2

	輝度(cd/m ²)
実施例1	1047
実施例2	1400
実施例3	2740
実施例4	1355
実施例5	2240
実施例6	2250
実施例7	2670

10 【0076】比較例1

発光材料として実施例1で用いたEM1の代わりにビス(2-メチルキノリノラート)(2-ピリジノラート)アルミニウム(III)を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、輝度は1000カンデラ/平方メートル(cd/m²)以上の発光が得られたが、ピーク波長は510nmの青緑色発光しか得られなかった。

【0077】比較例2

ホスト材料としてビス(2-メチルキノリノラート)(2-ピリジノラート)アルミニウム(III)を用いた以外は実施例6と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、輝度は1000cd/m²以上の発光が得られたが、ピーク波長:510nmの青緑色発光しか得られなかった。

【0078】実施例14

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子社製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40mmに切断、フォトリソグラフィ法によって300μmピッチ(残り幅270μm)×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために1.27mmピッチ(開口部幅800μm)まで広げてある。得られた基板をアセトン、セミコクリン56で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が5×10⁻⁴Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送層として、TPDを50nm蒸着し、発光層として、実施例1で用いたEM1を15nmの厚さに、そして電子輸送層として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを35nmの厚さに蒸着した。ここで言う膜厚は表面粗さ計での測定値で補正した水晶発振式膜厚モニター表示値である。次に厚さ50μmのコパール板にウェットエッチングによって16本の250μmの開口部(残り幅50μm、300μmピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。

そして金属リチウムを微量ドーピング（膜厚換算0.5 nm）した後、アルミニウムを150 nm蒸着して32×16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

【0079】

【発明の効果】本発明は、発光効率が高く、高輝度で色純度に優れた発光素子を提供できるものである。特に青色発光に対して有効なものである。